

PAT-NO: JP403037663A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03037663 A
TITLE: ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY
PUBN-DATE: February 19, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TADOKORO, HAJIME	
ODA, YASUHIRO	
YOSHIOKA, HIROSHI	
FUJIMAKI, YOSHIHIDE	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONICA CORP	N/A

APPL-NO: JP01173385

APPL-DATE: July 4, 1989

INT-CL (IPC): G03G005/06 , C09B047/04 , G03G005/06 , G03G005/06

US-CL-CURRENT: 430/58.05

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve sensitivity to white light or laser light and repetitive characteristics by forming layers separately contg. titanylphthalocyanine and a specified bisazo pigment as carrier generating materials or a layer contg. a mixture of them as a photosensitive layer.

CONSTITUTION: Layers separately contg. titanylphthalocyanine and a bisazo pigment represented by formula I as carrier generating materials or a layer contg. a mixture of them is formed as a photosensitive layer 2 contg. the carrier generating materials and a carrier transferring material on a substrate 1. In the formula, each of R1 and R2 is H, halogen, alkyl, alkoxy or hydroxyl, R3 is alkyl or alkoxy carbonyl and n is 1, 2 or 3. Sensitivity to white light or laser light and repetitive characteristics are improved.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-37663

⑫ Int. Cl. 5

G 03 G 5/06
C 09 B 47/04
G 03 G 5/06

識別記号

3 7 1
3 4 5 A
3 6 7

庁内整理番号

6906-2H
7537-4H
6906-2H
6906-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑮ 特 願 平1-173385

⑯ 出 願 平1(1989)7月4日

⑰ 発明者 田所 鑑	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発明者 織田 康弘	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発明者 吉岡 寛	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発明者 藤巻 義英	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 出願人 コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	

明細書

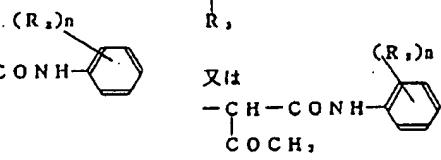
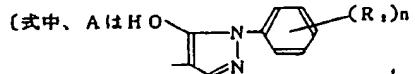
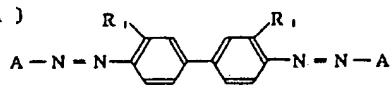
1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 基体上にキャリア発生物質とキャリア輸送物質を含有する感光層を設け、前記感光層にキャリア発生物質として、チタニルフタロシアニンと、下記一般式 (B A) で示されるビスアゾ顔料とを別個に又は混合して含有する層を設けた電子写真感光体。

一般式 (B A)



を表す。 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はヒドロキ

シル基を表す。 R_1 はアルキル基又はアルコキシカルボニル基を表す。 n は1, 2又は3を表す。)

(2) 前記チタニルフタロシアニンが、Cu-K α 線(波長1.541Å)に対するX線回折スペクトルにおいて、少くともプラグ角2θの $9.6 \pm 0.2^\circ$ と $27.2 \pm 0.2^\circ$ にピークをもち、かつ $9.6 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度が $27.2 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度の40%以上である結晶状態のチタニルフタロシアニンである請求項1に記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は感光体、特に電子写真感光体に関するものである。

〔従来技術〕

有機光導電性物質(OPC)を使用する感光体は、無機系光導電性物質に比べて一般に毒性が弱く、かつ可燃性や経量性、製膜性、コスト等において有利であることから、最近注目されてきている。

こうした電子写真感光体において、電荷の発生

と輸送の両機能が分離した材料を用いる機能分離型感光体は、この各々の機能を独立して設計することが可能で、感光体設計上、選択の幅が拡がり有利であり、その結果、電子写真諸特性を向上させることができ、感度、繰返し特性、機械強度等の点で優れる。

かかる電子写真感光体は、一般に電子写真複写機、プリンタ等に広く用いられている。例えば複写機では可視光光源に対して光感度を有する感光体が開発されており、一方コンピュータの末端に半導体レーザを光源とするプリンタが用いられている。プリンタに組込む電子写真感光体は近赤外領域に高感度をもたなくてはならない。

又、半導体レーザ使用のプリンタに、白色光を光源として複写機能をもたせた装置の開発も進められている。

この場合、感光体では、まず、プリンタ機能に適応するために近赤外領域に高感度を有し、かつ複写機能に適応するために可視光領域の光に高感度でなければならない。即ち、上記の如きプリン

タロシアニン等が挙げられる。

しかし、このような長波長域に高感度を有する電子写真感光体は、中波長域から短波長域での光感度が十分ではなく、白色光源等を光源とする復写機能には対応できなかった。

前述のように、可視光用電子写真感光体及び半導体レーザ光用電子写真感光体は、それぞれ単独では比較的良好な性能が得られているが、短波長域から長波長域まで幅広く感度を有する感光体が求められている。

この求めに応じてパンクロマチックな感光体として、N-ジメチルジフェニルアミン型及びアンスラキノン型のジスアゾ顔料の両方を含有する感光体（特開昭63-236048号）、或は前記感光体においてアンスラキノン型に代えてフェナントラキノン型を併含する感光体（特開昭63-236049号）が提案されたが、未だ満足すべき段階には到っていない。

更に、電子写真複写機、プリンタの高速化、感光体ドラムの小型化を含む小型化に伴い、複写ブ

タ機能と白色光を光源とした複写機能などの両機能を備えた装置に適用できる複合化電子写真感光体の開発が要請されている。

例えば、特開昭47-37543号、同55-22834号、同54-79632号、同56-116040号等によりすでに知られているビスアゾ化合物を含有する感光体では、短波長及び中波長域で比較的良好な感度を示すが、長波長域での感度が低く、半導体光源を用いるレーザプリンタには用いることができなかつた。

現在広く使用されているガリウム-アルミニウム-砒素(Ga-Al-As)系発光素子は発振波長が750nm以上であり、このような長波長域に感度を有する有機系感光体としては、例えば、特公昭49-4338号、特開昭58-182639号、同60-19151号に記載されているX、 τ 、 τ' 、 ω 、 ω' 型無金属フタロシアニン化合物が挙げられる。

更に特開昭61-239248号記載の α 型チタニルフタロシアニン、特開昭62-67094号に記載の β 型チタニルフタロシアニン及び電子写真学会誌第27巻第4号(p19~24)に報告された γ 型チタニルフ

ロセスに要する時間が著しく短縮されると共に、デジタル化も進み、更に複写回数も増大して、感光体に対して高感度、帯電特性の安定化、光膜表面の迅速な応答性及び化学的な耐久性、物理的な耐用性等多岐に亘る要求が重なって来ている。

(発明の目的)

本発明の目的は、可視光から近赤外領域に亘って高感度の分光感度特性を有し、プリンタ機能と白色光を光源とする複写機能との両機能を備えた装置に適用でき、かつ繰返し特性に優れている複写プロセスの高速化に対応できるような感光体を提供することである。

(発明の構成及び作用効果)

前記した本発明の目的は、基本上にキャリア発生物質をキャリア輸送物質を含有する感光層を設け、前記感光層にキャリア物質として、チタニルフタロシアニンと、下記一般式〔B-A〕で示されるビスアゾ顔料とを別個に又は混合して含有する層を設けた電子写真感光体によって達成される。

本発明において好ましく用いられるチタニルフ

タロシアニンは、Cu-K α 線（波長1.541Å）に対するX線回折スペクトルにおいて、測定誤差 $\pm 0.2^\circ$ を含んでプラグ角2θでのピーク位置（以後の記述において $\pm 0.2^\circ$ の誤差値は省略する）が、（1）7.5°、12.3°、16.3°、25.3°及び28.7°に強いピークをもつα型チタニルフタロシアニン、（2）9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°及び27.1°に強いピークをもつβ型チタニルフタロシアニン、（3）6.9°、15.5°及び23.4°に強いピークをもつγ型チタニルフタロシアニン及び（4）9.6°及び27.2°に強いピークをもつチタニルフタロシアニン（本発明においては、Y型チタニルフタロシアニンと称し、前三者と弁別する）である。

尚本発明に係るチタニルフタロシアニンのピクとは、ノイズと明瞭に異った鋭角の錐状突起である。

本発明のチタニルフタロシアニンの基本構造は次の一般式 (Pc) で表される。

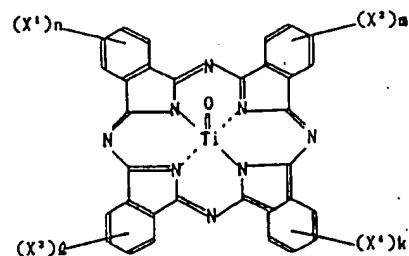
測定時間 0.50 sec.

本発明に係るチタニルフタロシアニン(以後前記本発明品に限定してTiOPcと標記する)は、例えば下記製造方法によって製造される。1,3-ジイミノイソインドリンとスルホランを混合し、これにチタニウムテトラブロボキシドを加え、窒素雰囲気中で80~300°C、好ましくは100~260°Cで反応させる。反応終了後、放冷して析出物を撿取してチタニルフタロシアニンを得る。

処理に用いられる装置としては一般的な攪拌装置の他に、ホモミキサ、ディスパーザ、アジター、或はボールミル、サンドミル、アトライタ等を用いることができる。

前記したチタニルフタロシアニンにおいて、本発明に最も好ましく用いられるものはY型チタニルフタロシアニンであり、更に9.6°のピーク強度が27.2°のピーク強度の40%以上である結晶状態のチタニルフタロシアニンが好ましく、更に好ましくは前記本発明に係るフタロシアニンにおいて、27°のピーク強度を基準にして、9.6°のピーク強

一般式 (Pc)



但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基を表し、 n 、 m 、 l 、 k は0～4の整数を表す。

上記のX線回折スペクトルは次の条件で測定した反射回折スペクトルである。(320型自動記録分光光度計(日立製作所製)を使用)

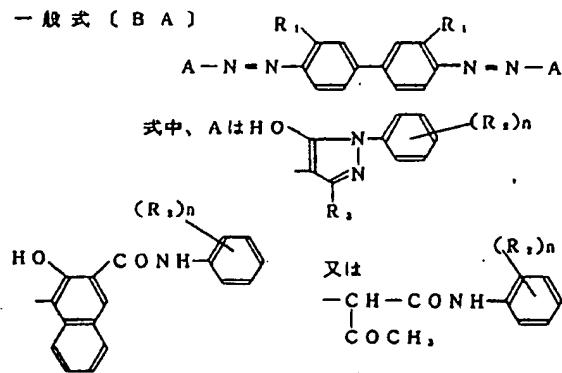
X 線 管 球	C u
電 壓	40.0
電 流	100
ス タ ー ト 角 度	6.00 deg.
ス ト ッ ブ 角 度	35.00 deg.
ス テ ッ ブ 角 度	0.020 deg.

度が60%以上を示す結晶状態のチタニルフタロジ
アニン及び/又は9.6°のピーク強度が50%以上で
かつ6.7°のピーク強度が30%以下である結晶状態
であるチタニルフタロシアニンを含有させること
により、高感度で帶電特性のよい感光体を形成す
ることができる。

TiOPc のプラグ角 2θ の X 線回折図を第 1 図に、分光吸収スペクトルを第 2 図に示す。TiOPc 長波長側に大きな吸収の山を有し、可視領域短波側に深い谷を有する。

本発明に係る一般式 (B A) で表されるピスマソ類別において、

一般式 (B A)



を表す。

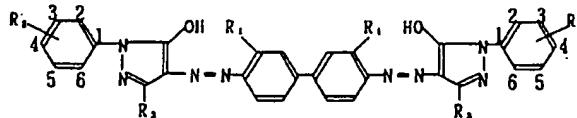
R₁ 及び R₂ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシル基を表す。

R₁はアルキル基又はアルコキシカルボニル基を表す。nは1, 2又は3を表す。

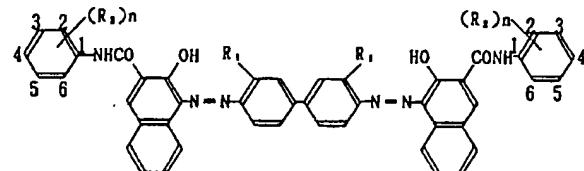
一般式 $[B\ A]$ において、 R_1 又は R_2 で表されるハロゲン原子としては例えば塩素原子、臭素原子等が挙げられ、アルキル基としては例えばメチル基、エチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

又、R₁で表されるアルキル基としては例えばメチル基、エチル基等が挙げられ、アルコキシカルボニル基としては例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

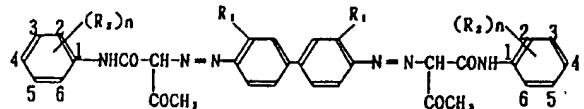
一般式 $(BA)_n$ で示される化合物（以下、ビスアゾ $(BA)_n$ と称する）の代表的具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。



No.	R ₁	R ₂	R ₃
1	H	H	-COOC ₂ H ₅
2	-CH ₃	H	-COOC ₂ H ₅
3	-OCH ₃	H	-COOC ₂ H ₅
4	-C ₂ H ₅	H	-C ₂ OOC ₂ H ₅
5	-OCH ₃	-CH ₃ (4位)	-CH ₃



No.	R ₁	R ₂	n
6	-OCH ₃	H	1
7	-CH ₃	H	1
8	-C ₂	H	1
9	-C ₂	-OCH ₃ (6位)	1
10	-C ₂	-C ₂ (4位,6位)	2
11	-C ₂	-C ₂ (6位)	1
12	-C ₂	-C ₂ (5位)	1
13	-C ₂	-C ₂ (4位)	1
14	-Br	H	1
15	-OH	H	1
16	-C ₂	-CH ₃ (3位,5位)	2



No.	R ₁	R ₂	n
17	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅ (2位)	1
18	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅ (2位,4位)	2

以上のごときアゾ化合物は、例えば特明昭47-37543号に記載の方法により容易に合成することができる。

本発明に係るピスアゾ〔BA〕は450nm～600nmの領域で感度が高く、本発明に用いるTiOPcの低感度スペクトル領域の感度を補うものであり、かつ本発明に係るTiOPoと併用したとき帯電電位、残留電位などについての繰返し特性が著しく安定であるという特徴を有する。

このような異種のキャリア発生物質の併用は必ずしも一律的な選択手段があるというものでもなく、本発明においても数多くの化合物の中から実験の積み重ねによって前記 $TiOPc$ とビスアゾ

(B A) の組合せを決定したものである。

本発明のこの組合せによって長波長から短波長まで広いスペクトル領域に高感度を保持でき、なおかつ繰返し使用時も電位の履歴を小さくできた。

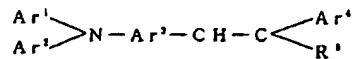
これによれば、可視域で主たる分光感度が必要な複写機（例えば蛍光灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ等の画像信号—アナログ信号）として好適となり、かつ可視光領域中の長波長側あるいは赤外域で主たる分光感度が必要なプリンタ（例えば発光ダイオード、He-Neレーザ等の気体レーザ、半導体レーザ等の画像信号—デジタル信号）として好適となる。この意味で、アナログ／デジタルの両方式を夫々実現できる。

次に本発明に用いられるキャリア輸送物質としては、特に制限はないが、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン

誘導体、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ペイズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ・N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルビレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等から選ばれた一種又は二種類以上が例示される。

これらのうちキャリア輸送物質としては、光照射時発生するキャリアの支持体側への輸送能力が優れている外、本発明に係るTi:Pc 及びビスアゾ(BA)との組合せに好適なものが好ましく、かかる電荷輸送物質としては下記一般式(A)、(B)及び(C)で表されるものが挙げられる。

一般式 (A)



但し、 $A'r'$ 、 $A'r''$ 、 $A'r'''$ はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を表し、 $A'r^3$ は置換又は無置換のアリーレン基を表し、 R' は水素原子、置換若し

R¹¹水素原子、ハロゲン原子、置換、無置換のアルキル基、置換、無置換のアルコキシ基、置換、無置換のアミノ基、ヒドロキシ基であり、R¹¹は置換、無置換のアリール基、置換、無置換の複素環基を表す。これらの化合物の合成法及びその例示は特公昭57-148750号に詳細に記載されており、本発明に援用することができる。

その他の好ましいキャリア輸送物質としては、特開昭57-67940号、同59-15252号、同57-101844号にはそれぞれ記載されているヒドラゾン化合物を挙げることができる。

キャリア発生層或はキャリア輸送層の形成に用いられるバインダ樹脂は任意のものを用いることができるが、吸水性で、かつ誘電率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えば次のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

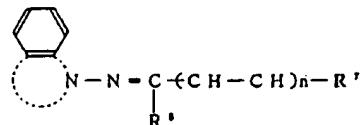
P-1) ポリカーボネート

P-2) ポリエステル

くは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

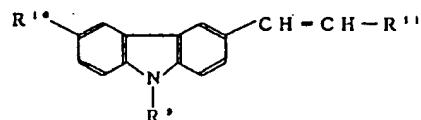
このような化合物の具体例は特開昭58-65440号の第3~4頁及び同58-198043号の第3~6頁に詳細に記載されている。

一般式(B)



但し、R'は置換、無置換のアリール基、置換、無置換の複素環基であり、R"は水素原子、置換、無置換のアルキル基、置換、無置換のアリール基を表し、詳細には特開昭58-134642号及び同58-166354号の公報に記載されている。

一般式(C)



但し、R'は置換、無置換のアリール基であり、

- P-3) メタクリル酸樹脂
P-4) アクリル樹脂
P-5) ポリ塩化ビニル
P-6) ポリ塩化ビニリデン
P-7) ポリスチレン
P-8) ポリビニルアセテート
P-9) スチレン-ブタジエン共重合体
P-10) 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体
P-11) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
P-12) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体
P-13) シリコーン樹脂
P-14) シリコーン-アルキッド樹脂
P-15) フェノールホルムアルデヒド樹脂
P-16) スチレン-アルキッド樹脂
P-17) ポリ-N-ビニルカルバゾール
P-18) ポリビニルブチラール
P-19) ポリビニルフォルマール

類以上の混合物として用いることができる。

本発明に係る感光層には、オゾン劣化防止の目的で酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハオドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機鉛化合物等が挙げられる。

これらの具体的化合物としては、特開昭63-14153号、同63-18355号、同63-44662号、同63-50848号、同63-50849号、同63-58455号、同63-71856号、同63-71857号及び同63-146046号に記載がある。

キャリア発生層には感度の向上、残留電位及び反復使用時の疲労低減等を目的として、一種又は二種以上の電子受容性物質を含有せしめることができる。

電子受容性物質の添加量は、重量比でキャリア発生物質：電子受容性物質 = 100 : (0.01~200)、好みしくは 100 : (0.1~100) である。

電子受容性物質はキャリア輸送層に添加しても

サ等によって分散媒中で微細粒子(好ましくは粒径5μ以下、更に好ましくは1μ以下)とし、必要に応じてバインディング樹脂を加え混合分散した分散液を塗布する方法。

キャリア発生層の形成に使用される溶媒あるいは分散媒としては、ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソブロバノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,2-ジクロルエタン、1,2-ジクロルプロパン、1,1,2-トリクロルエタン、1,1,1-トリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエタン、ジクロルメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソブロバノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。

又、キャリア輸送層は上記キャリア発生層と同様にして形成することができる。

よい。かかる層への電子受容性物質の添加量は重量比でキャリア輸送物質:電子受容性物質 = 100 : (0.01~100)、好ましくは 100 : (0.1~50) である。

電子受容性物質の具体例は、特開昭63-168656号等に記載されている。

又本発明の感光体には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤等を含有させてもよく、又感色性補正の染料を含有させてもよい。

本発明の感光体は支持体上に、キャリア発生層、キャリア輸送層、更に必要に応じ、保護層、中間層、バリア層、接着層等の補助層が積層されてもよい。

キャリア発生層については、下記方法が適宜用いられる。

- 1) キャリア発生物質を適当な溶媒に溶解した溶液を、あるいは必要に応じてバインダ樹脂を加え混合溶解した溶液を塗布する方法。
 - 2) キャリア発生物質をポールミル、ホモミキ

感光体に用いられる導電性支持体としては、合金を含めた金属板、金属ドラム又は導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物や合金を含めたアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄層を織布、蒸着あるいはラミネートして、導電性化された紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。接着層あるいはバリヤ層などの中間層としては、前記バインダ樹脂として用いられる高分子重合体のほか、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの有機高分子物質又は酸化アルミニウムなどが用いられる。

次に本発明の感光体の具体的構成について述べる。

第3図及び第4図は夫々本発明の感光体の想様例の感光体の断面図である。

第3図はキャリア輸送層（CTL）がキャリア発生層（CGL）の上に積層された想様であって負帯電用感光体として好ましい想様であり、第4図はその逆にCTLの上にCGLが積層された想様であって正帯電用感光体として好ましい想様で

ある。

更に本発明においては、キャリア発生物質（CGM）としてTiOPcとビスアゾ（BA）の2種を用いるので、夫々別層のCGLとする様が可能である。

第3図(a)において、1は支持体、2はCGLでありかつ上下2層のCGL2A及び2Bからなる。3はキャリア輸送物質(CTM)を含むCTLである。又第4図の場合も同様の構成が可能であり、第3図と同記号は同意味の層である。

CGL に 2 層構成を探る場合、イオン化ポテンシャル或は CTL のエネルギー注入バリアに原因すると思われるが、第 3 図の負帯電用には CTL に接する CGL 2 A に TiOPc を、支持体に接する CGL 2 B に ビスアゾ (BA) を振当ることが好ましい。又第 4 図の正帯電用の場合にも CTL に接する下層の CGL 2 B に TiOPc を、上層の CGL 2 A に ビスアゾ (BA) を振当ると性能が良好となる。

本発明の感光体の層構成は前記第3図(a)、第

のが好ましく、上側 C G L 2 A の膜厚は 0.01~10 μ m (更には 0.5~5 μ m) とするのが好ましい。

又 C T L において、 C T M は C T L 中のバインダ樹脂 100重量部 (wtと標記) 当たり 20~200wtが好ましく、特に好ましくは 30~150wtである。

又、形成される CTL の厚さは、好みしくは 5 ~ 50 μ m、特に好みしくは 5 ~ 30 μ m である。

第5図には、本発明の感光体11を用いた画像形成装置の一例を示している。ここで、20は帯電極、21は長波光用光源、22は短波光用(可視光)光源、23は現像器、25は転写電極、26は分離電極、27はクリーニングブレード、28は除電ランプである。

又、光源21、22は使用可能な光源としては、白色光、ハロゲンランプ光、タングステン光、蛍光灯光やレーザ光(半導体レーザ、He-Neレーザ)、LED等があげられる。

現像器23は、通常の順現像法、或は反転現像法のいずれでもよい。除電ランプ28は、順現像時、反転現像時のいずれにおいても有効である。

画像形成に際しては、まず白色光源を使用する

4 図(a)に限らず種々の様様が可能である。

第3図において、同図(b)の4はTiOPc及びピスアゾ(BA)で混成されたCGLであり、同図(c)の5はTiOPc又はピスアゾ(BA)のいづれか一方がCTMと混成されたキャリア発生・輸送複合層(CGTL)であり、更に同図(d)の7は二種のCGMとCTMで混成されたCGTLである。

第4図に示される正帶電用の場合にも同様の構成を与えることができる。

本発明においては補助層が活用されてもよく、第3図において、保護層8、バリア層（又は接着層）9、中間層10を設けた態様例を示した。第4図の場合も同様である。

前記 C G L において、 C G M とバインダとの重量比は好ましくは 100:0 ~ 1000 がよい。 C G M の含有割合がこれより少ないと光感度が低く、殘留電位の増加を招き、又これより多いと暗減衰及び受容電位が低下する。

第3図、第4図において、下側 C G L 2 B の膜層は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ (更には $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$) とする

場合は、20で帯電された感光体は22で画像露光され、23で現像される。これを25の転写電極で転写紙24に転写し、26の分離電極で転写紙を分離する。感光体11に残ったトナーは27で搔き落とし、クリーニングされる。

一方、レーザ光源を用いた場合は、20で帯電された感光体は21のレーザ光源で画像露光され、23で現像される。これを25の転写電極で転写紙24に転写し、26の分離電極で転写紙を分離する。残ったトナーは27でクリーニングされる。

この記録装置のように、ドラム状の感光体を用いるものにあたっては、レーザ光源による画像露光は、第6図に示したようなレーザビームスキャナによるものが好ましい。

第6図のレーザビームスキャナの作動を次に述べる。

半導体レーザ41で発生されたレーザビームは、駆動モータ42により回転されるポリゴンミラー43により所定振幅角内で左右に振られ、1-0レンズ44を経て反射鏡45により光路を曲げられて感光

体23の表面上に投射され線46上を走査する。

47はビーム走査開始を検出するためのインデックスセンサで、48,49は倒れ角補正用のシリンドリカルレンズである。50a,56b,50cは反射鏡でビーム走査光路及びビーム検知の光路を形成する。

走査が開始されるとビームがインデックスセンサ47によって検知され、信号によるビームの変調が図示省略した変調部によって開始される。変調されたビームは、帶電器20により予め一様に帶電されている感光体上を走査する。レーザビーム51による主走査と感光体の回転による副走査によりドラム裏面に潜像が形成されていく。

又、感光体がベルト状のように平面状態をとる記録装置にあたっては、画像露光をフラッシュ露光とすることもできる。

(实施例)

以下に本発明を実施例1～20を挙げ、比較例(1)～(3)を参照して説明するが、本発明の実施態様が以下の例示に限定されるものではない。

搅拌を行い Y 型 TiOPc を得た。この結晶は ブラック 角 2θ の 9.6% の ピーク 強度が 27.2% の それの 75% であった。

これを $TiOPcY$ とする。

合成例 3

アタロジニトリル；25.6gと α -クロルナフタレン；150mLの混合物中に窒素気流中で6.5mLの四塩化チタンを滴下し、200~220°Cで5時間反応させた。析出物を濾取し、 α -クロルナフタレンで洗浄した後、クロロホルム洗浄、続いてメタノール洗浄を行った。次いでアンモニア水中で還流して加水分解を完結させた後、水洗、メタノール洗浄し乾燥後、チタニルフタロシアニン；21.8g(75.6%)を得た。

生成物は10倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水にあけて析出させ濾取した後、ウェットケーキを1,2-ジクロルエタン中で室温、1時間搅拌し第1図(b)に示すX線回折スペクトルをもつY型 TiO_2 とした。この結晶はプラック角2θの9.6°のピーク強度が27.2°のそれの45%であった。

次に本発明の具体的説明に用いるY型チタニルフタロシアニンの合成例を挙げる。

含皮例 1

1.3-ジイミノイソインドリジン: 29.2gとスルホラン; 200m²を混合し、チタニウムテトライソプロポキシド; 17.0gを加え、窒素雰囲気下に140°Cで2時間反応させた。放冷後、析出物を滤取し、クロロホルムで洗净し、2%塩酸で洗净、水洗し、更にメタノール洗净を行い乾燥後25.5g(88.5%)のチタニルフタロシアニンを得た。

生成物は20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水にあけて析出させ離取した後に、ウェットケーキを1,2-ジクロルエタンで50°C、10時間加熱して第1図(a)に示すX線回折スペクトルをもつY型TiOPcとした。この結晶はブラッグ角2θの9.6°のピーク強度が27.2°のそれの102%であった。これをTiOPc Yとする。

合成例 2

前記合成例1と全く同様に処理して得たウエッ
トケーキを1,2-ジクロルエタン中で室温1時間の

これをTiOPcY₁とする。

合 成 例 4

前記合成例3と全く同様に処理して得たウェットケーキをo-ジクロルベンゼン中で室温、1時間の攪拌を行いY型TiOPcを得た。この結晶はブレッダ角2θの9.6°のピーク強度が27.2°のそれの35%であった。これをTiOPc Yとする。

感光体試料の作成要件は下記の通りであり、その要件を総括して表1に掲げた。

[A] 感光体構成層塗料の調合

(1) 実施例 1 ~ 20 並びに 比較例 (1) 及び (2)

a. 下引層 (UCL) 直料

ポリアミド樹脂 (CM8000; 東レ製) 258

メタノール 1000mℓ

混合溶解し、アルミニウム基体上に膜厚0.5μに塗布した。

b . C G L 例題

CGM (表 1 揭示化合物) 20gr

シリコーン樹脂

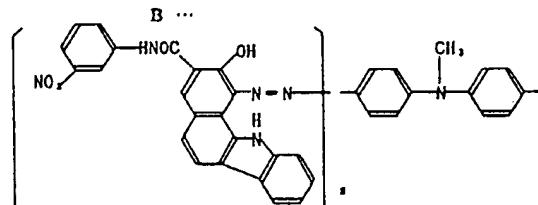
(KR5240: 信越シリコン製) 20gr

酢酸イソプロピル 1000ml
サンドグラインダで1000rpm, 2hr 混合し、膜厚
0.5μm(但し2層構成CGLの場合は各層0.25μm宛)
に塗布した。

c. CTL塗料

CTM(表1掲示化合物) 13gr
・ポリカーボネート
(ユーピロンZ-200:三菱瓦斯化学製) 22gr
1,2-ジクロルエタン 1000ml
・混合、溶解し、20μm膜厚に塗布した。

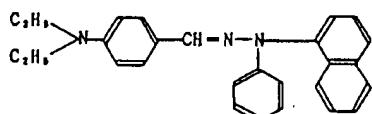
尚、表1に記号で掲示したCGM, CTMは下記の通りである。

CGM1 A … Y型 TiOPc (Y₁, Y₂, Y₃及びY₄)

C … m型 TiOPc

D … α型 TiOPc

(Z) …



(2) 比較例(3)

アルミニウムシリング上にカゼインのアンモニア水溶液を塗布し、乾燥して膜厚0.5μmのUCLを形成した。

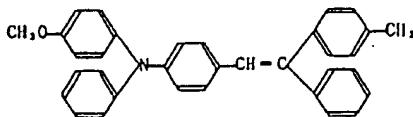
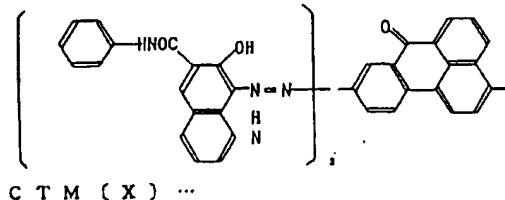
次に、前記キャリア発生物質bを1.0wt、ポリビニルブチラール1wtとイソプロピルアルコール30wtをポールミル分散機で4時間分散した。この分散液を先に形成したUCLの上に浸漬コーティング法で塗布し、乾燥してCGLを形成した。このときの膜厚は0.25μmであった。

次にキャリア発生物質Bを1.0wt、ポリビニルブチラール1wtとイソプロピルアルコール30wtをポールミル分散機で4時間分散し、この分散液を先に形成したCGLの上に浸漬コーティング法で塗布し、このときの膜厚0.25μmであった。

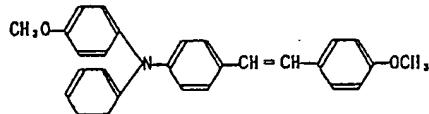
E … β型 TiOPc

CGM2 a … 例示化合物No.1
a' … 例示化合物No.2
a'' … 例示化合物No.3
a''' … 例示化合物No.4

b …

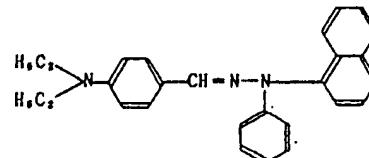


(Y) …



但しCGMを混成して混合系CGLとする時(比較例(3))は前記2つの塗料を等量混成し、膜厚0.5μmのCGLとした。

次に下記構造式のヒドラゾン化合物であるCTMを1wtと



ポリカーボネート樹脂1wtとジクロルメタン6wtを混成し、攪拌機で攪拌溶解した。この液をCGLの上に浸漬コーティング法で塗布し、乾燥してCTLを形成した。このときの膜厚は20μmであった。

(B) 感光体構成層の積層順位

構成I … CGM混成系(第3図(b)タイプ)

構成II … CGM2層分離系(第3図(a)タイプ)

II-1: TiOPc層 CTL隣接

II-2: ビスアゾ(BA)層-CTL隣接

構成Ⅲ…CGM2層の分離系

(第4図(a)タイプ)

■-1: TiOPc層CTL隣接

■-2: ビスアゾ(BA)層-CTL隣接

(C) 施布方法

UCL…ディップコーティング法

CGL…混合系: デップコーティング法

2層分離系: リングコーティング法

CTL…デップコーティング法



表1-2 CGL2層系

CGL	CGM1		CGM2		化合物	白色光 感度 (lux·sec)	半導体レーダー光 光強度(V·cm ³ /erg)	ΔV _n ⁻¹⁰⁰ (V)
	構成	化合物	t-強度(%)	9.5/27.2				
実施例10	■-1	A(Y ₁)	102	■	[Y]	0.36	320	5(100-695)
実施例11	■-1	A(Y ₁) ₂	75	■	[Y]	0.43	275	5(695-690)
実施例12	■-1	A(Y ₁) ₂	45	■	[Y]	0.49	255	5(695-690)
実施例13	■-1	A(Y ₁) ₂	35	■	[Y]	0.58	165	10(690-680)
実施例14	■-1	C	—	■	[Y]	0.63	155	15(680-665)
実施例15	■-1	D	—	■	[Y]	0.60	140	15(680-665)
実施例16	■-1	E	—	■	[Y]	0.75	130	20(675-655)
実施例17	■-2	A(Y ₁) ₂	75	■	[Y]	0.52	185	15(690-615)
実施例18	■-1	A(Y ₁) ₂	75	■	[Y]	0.45	255	10(695-685)
実施例19	■-2	A(Y ₁) ₂	75	■	[Y]	0.49	205	10(695-685)
実施例20	■-1	A(Y ₁) ₂	75	■	[Y]	0.44	265	5(705-700)
比較例(3)	■-1	B	—	■	[Z]	1.7	50	40(670-630)

表1-1 CGL混合單層系

CGL	CGM1		CGM2		化合物	白色光 感度 (lux·sec)	半導体レーダー光 光強度(V·cm ³ /erg)	ΔV _n ⁻¹⁰⁰ (V)
	構成	化合物	t-強度(%)	9.5/27.2				
実施例1	■-1	A(Y ₁)	102	■	—	100/100	[X]	0.35
実施例2	■-1	A(Y ₁) ₂	75	■	—	100/100	[X]	0.41
実施例3	■-1	A(Y ₁) ₃	45	■	—	100/100	[X]	0.43
実施例4	■-1	A(Y ₁) ₄	35	■	—	100/100	[X]	0.54
実施例5	■-1	C	—	■	—	100/100	[X]	0.59
実施例6	■-1	D	—	■	—	100/100	[X]	280
実施例7	■-1	E	—	■	—	100/100	[X]	260
実施例8	■-1	A(Y ₁) ₂	75	■	—	100/100	[X]	155
実施例9	■-1	A(Y ₁) ₂	75	■	—	100/100	[X]	270
比較例(1)	■-1	—	—	■	—	0/100	[X]	220
比較例(2)	■-1	B	—	■	—	100/100	[Z]	60
								40(670-630)

(D) 特性評価

こうして得られた感光体試料No.1の特性評価試験を以下のようにして行った。結果を表1に掲げた。

(感度試験)

静電帯電試験装置EPA-8100(川口電気(株)製)を用いて、感光体表面電位が初期電位から半減するのに必要な露光量E% (lux·sec)を測定した。

(繰返し特性試験)

上記静電帯電試験装置EPA-8100を用いて、帯電→露光→除電を100回繰返した時の1回目と100回目の帯電電位の変化量 $|\Delta V_n|$ (V)を測定した。($|\Delta V_n|$ として求めた。)

(長波長光感度測定)

前述のEPA-8100を用いる測定計において光源・タンクステンランプを使用し、モノクロメーターを通し特に問題とする780nm±1nmの波長の光に対するE% (V cm³/erg)を測定した。これは値の大きい方が感度がよい。

(発明の効果)

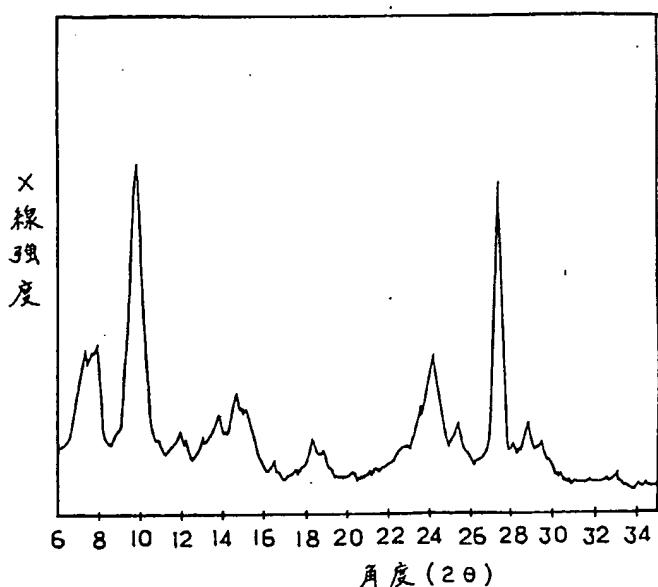
表1の結果から明らかのように、本発明の実施例は白色光、レーザ光に対する感度、繰返し特性等すべての点で比較例より優れている。又本発明の中でも2層CGLに隣接していることが肝ましいことが判る。

4. 図面の簡単な説明

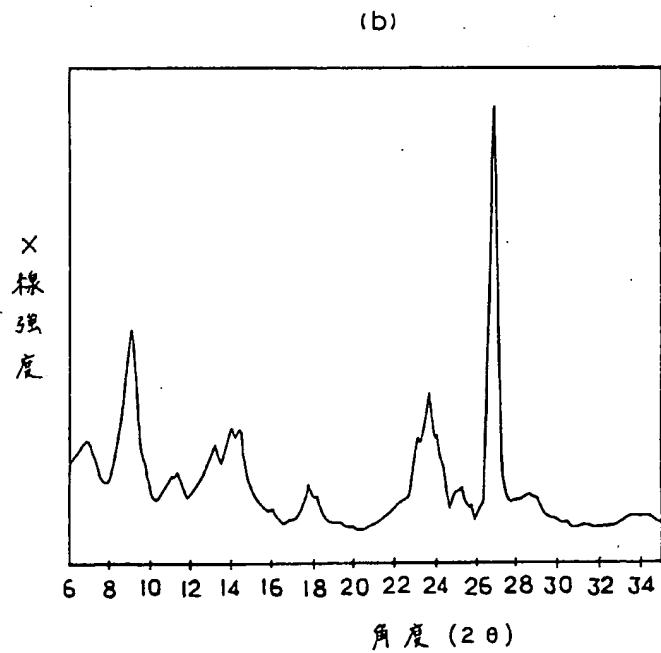
第1図は感光体に用いるTiOPcのX線回折スペクトル図、第2図はTiOPcの分光吸收スペクトル図、第3図、第4図は本発明の感光体の態様例の断面図である。

第5図は本発明の感光体を用いる画像形成装置の1例の概要図、第6図はレーザービームスキャナの作動説明図である。

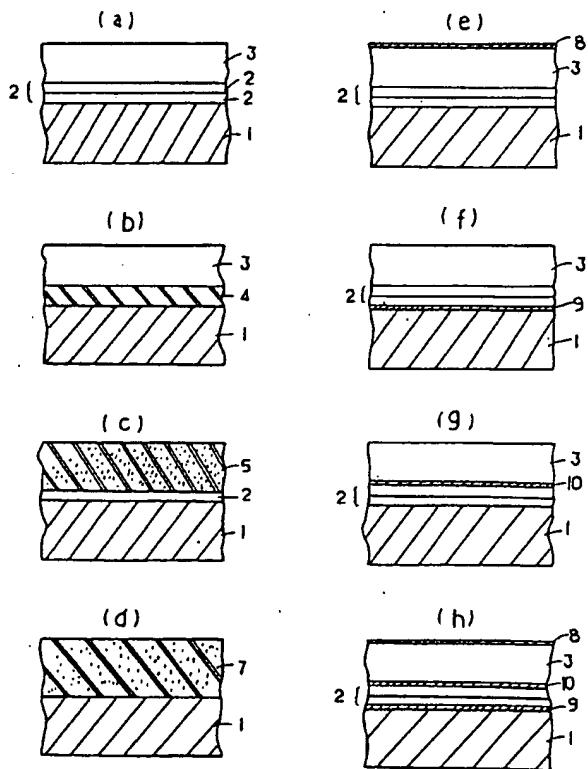
出題人 コニカ株式会社



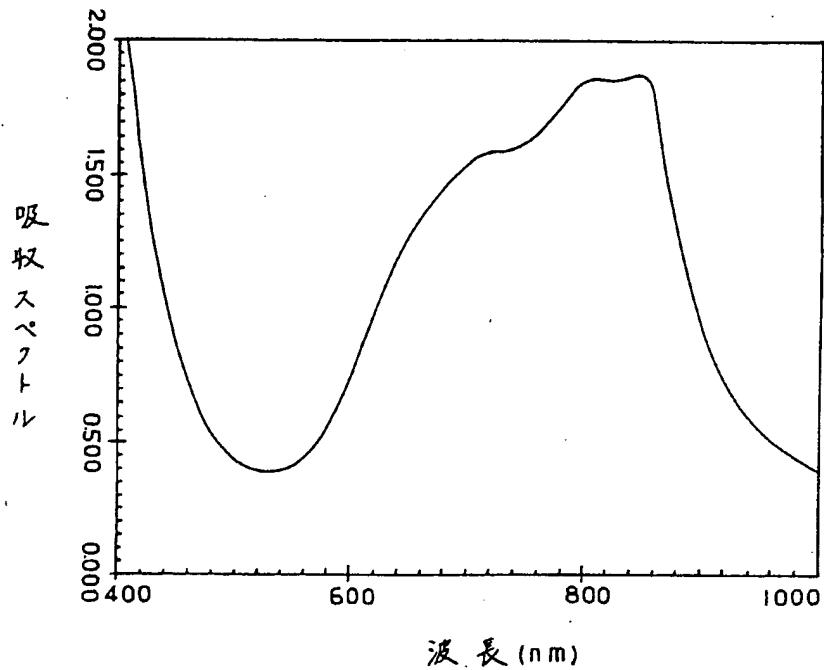
第 1 図



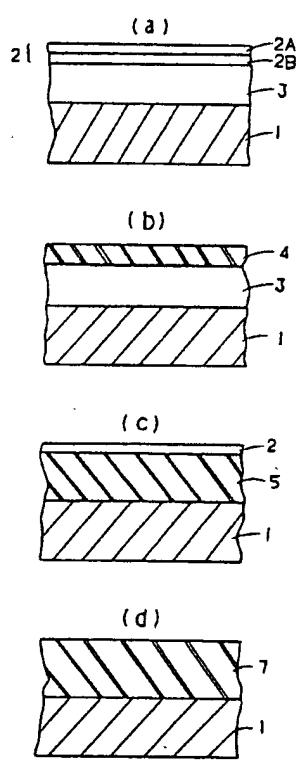
第 3 図



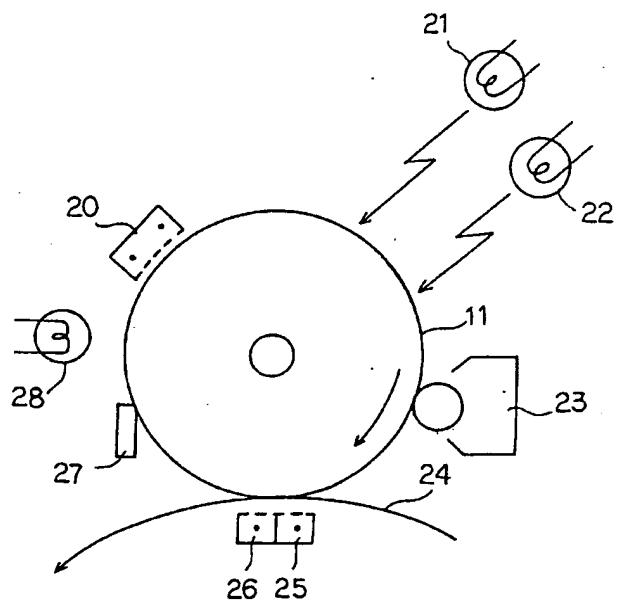
第 2 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

平成 2 年 8 月 10 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 173385 号

2. 発明の名称

電子写真感光体

3. 指正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

名称 (127) コニカ株式会社

代表取締役 米山高輔



連絡先

〒191 東京都日野市さくら町 1 番地

コニカ株式会社 (電話 0425-83-1521)

特許部

4. 指正命令の日付

自 免



5. 指正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 指正の内容

発明の詳細な説明を次の如く指正する。

頁	行	指正前	指正後
8	下から 第 8 ~ 7 行	(320型自動記録分 光光度計(日本立製) を作所製)を使用)	(「JDX-8200」(日本 電子社製)を使 用)

